



**PCT**  
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
 Internationales Büro  
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C08G 18/18, C09J 175/04</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/19122</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 29. Mai 1997 (29.05.97)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP96/04982 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 14. November 1996 (14.11.96)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 195 43 693.8      23. November 1995 (23.11.95)    DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> MAIER, Wolfgang [DE/DE]; Mettmannerstrasse 59, D-40233 Düsseldorf (DE). KLAUCK, Wolfgang [DE/DE]; Neuer Weg 30, D-40670 Neuss (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CA, JP, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
<b>(54) Title: SINGLE-COMPONENT POLYURETHANE REACTION ADHESIVE</b>  <b>(54) Bezeichnung: EINKOMPONENTEN-POLYURETHAN-REAKTIONSKLEBSTOFF</b>  <b>(57) Abstract</b>  <p>Disclosed is a single-component polyurethane reaction adhesive based on at least one polyisocyanate, at least one oligomer compound which is reactive to isocyanate groups, and at least one catalyst. The proposed adhesive is characterised in that it contains at least one tertiary amine with at least one functional group for incorporation as a catalyst in the polymer chain, which brings the setting time down, and the shelf life up, to acceptable levels. With known catalysts, either the setting time is too long for practical applications or the shelf life is too short.</p>		
<b>(57) Zusammenfassung</b>  <p>Es wird ein Einkomponenten-Polyurethan-Reaktionsklebstoff auf der Basis mindestens eines Polyisocyanates, mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Oligomerverbindung und mindestens eines Katalysators beschrieben, der dadurch gekennzeichnet ist, daß er mindestens ein tertiäres Amin mit mindestens einer funktionellen Gruppe zum Einbau in die Polymerkette als Katalysator enthält. Damit wird sowohl die Aushärtungszeit als auch die Lagerzeit akzeptabel. Bei Verwendung bekannter Katalysatoren ist entweder die Aushärtungszeit für praktische Anwendungen zu lang oder die Lagerstabilität zu gering.</p>		

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2000-501128

(P2000-501128A)

(43) 公表日 平成12年2月2日(2000.2.2)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード(参考)

C 0 9 J 175/04

C 0 9 J 175/04

C 0 8 G 18/18

C 0 8 G 18/18

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平9-519357  
 (86) (22) 出願日 平成8年11月14日(1996.11.14)  
 (85) 翻訳文提出日 平成10年5月22日(1998.5.22)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP96/04982  
 (87) 国際公開番号 WO97/19122  
 (87) 国際公開日 平成9年5月29日(1997.5.29)  
 (31) 優先権主張番号 19543693.8  
 (32) 優先日 平成7年11月23日(1995.11.23)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)  
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CA, JP, PL, US

(71) 出願人 ヘンケル・コマンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチエン  
 ドイツ連邦共和国デー—40191デュッセルドルフ  
 (72) 発明者 マイアー, ヴォルフガング  
 ドイツ連邦共和国デー—40233デュッセルドルフ、メートマナーシュトラッセ59番  
 (72) 発明者 クラウク, ヴォルフガング  
 ドイツ連邦共和国デー—40670ノイス、ノイアー・ヴェーク30番  
 (74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 一成分ポリウレタン反応接着剤

(57) 【要約】

少なくとも一つのポリイソシアネート、イソシアネート基に反応性である少なくとも一つのオリゴマー化合物および少なくとも一つの触媒を基にした一成分ポリウレタン反応性接着剤が開示されている。該接着剤は、ポリマ鎖中に触媒として導入するための少なくとも一つの官能基を有する少なくとも一つの第三アミンを含有することを特徴とする。これにより、許容しうるレベルまで硬化時間が短縮され、貯蔵寿命が延長される。既知の触媒を用いた場合には、硬化時間が実際の使用には長すぎるか、または貯蔵寿命が短かすぎるかのいずれかである。

**【特許請求の範囲】**

1. ポリマー鎖中に導入するための少なくとも一つの官能基を含有する少なくとも一つの第三アミンを触媒として含有することを特徴とする、少なくとも一つのポリイソシアネート、イソシアネート基に対して反応性の少なくとも一つのオリゴマー化合物および少なくとも一つの触媒に基づく一成分反応性ポリウレタン接着剤。

2. 以下の第三アミンの官能基を特徴とする請求項1に記載の反応性接着剤：  
-OH、-SH、-COOH、-NCO、-NH<sub>2</sub>、-NHR  
(ここで、Rは1～25個の炭素原子を含有するアルキル基である)。

3. プレポリマー100 gあたり1～30 g、より具体的には、2～10 gの反応性第三アミンを特徴とする請求項1または2に記載の反応性接着剤。

4. ポリイソシアネートの主成分が、MDIの高級同族体(ポリマー-MDI)または脂肪族ポリイソシアネート、より具体的には三量化ジイソシアネート、とりわけ三量化HDIであることを特徴とする請求項1、2または3のいずれかに記載の反応性接着剤。

5. ポリオールがポリエーテルおよび/またはポリエステルポリオールであることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の反応性接着剤。

6. 使用温度で中～ペースト様の粘度、より具体的には、中～濃厚な粘度であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の反応性接着剤。

7. 接着剤を湿気の非存在下に40℃で4ヶ月間貯蔵したときに、初期粘度を基準に-50～+100%、より具体的には、-30～+50%の粘度変化であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の反応性接着剤。

8. 接着剤100 gあたり、0.5～20 g NCOのNCO含量であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の反応性接着剤。

9. 低モノマー最終製品が得られるように反応を制御することを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の接着剤の製造方法。

10. 接着剤、被覆組成物またはシーラント、より具体的には多目的接着剤(家庭用接着剤)、組立接着剤、構造接着剤、紙および包装接着剤、フィルム積層

接着剤またはホットメルト接着剤としての、請求項1～8のいずれかに記載の接着剤の使用。

## 【発明の詳細な説明】

## 一成分ポリウレタン反応接着剤

本発明は、少なくとも1つのポリイソシアネート、少なくとも1つのNCO反応性オリゴマーおよび少なくとも1つの触媒を基にした、NCO末端の一成分反応性ポリウレタン接着剤(1-C反応性PUR接着剤)、その製造ならびに使用に関する。

1-C反応性PUR接着剤は既知である[例えば、ハーベニヒト・ゲルド(Habenicht, Gerd), “Kleben: Grundlagen, Technologie, Anwendungen”, 第2版、1990、65-66を参照]。通常、これらは芳香族ポリイソシアネートおよびポリオールまたはこれらから製造されるNCOプレポリマー、触媒および他の添加剤を含む。大気中湿気の存在下で、これらは10~60分で硬化する。通常、触媒は1重量%までの濃度で使用される第三アミンおよび/またはスズ化合物である。一般に、高い触媒濃度は、二次反応を促進させ、これにより粘度を数ヶ月以内に著しく増加させるので、不安定な接着剤を導く。一般的に、芳香族の1-C反応性PUR接着剤は、色調が褐色を帯びているかまたは徐々に褐変する(これらが、芳香族イソシアネートを基にしているとき)。加えて、これらは、芳香族ポリイソシアネートのために、それらの蒸気圧および毒性を適切に標示しなければならない。

また、脂肪族ジイソシアネートの1-C反応性PUR接着剤が既知である。脂肪族ジイソシアネートの三量化生成物が特に有利であるが、これは、これらが少量の揮発性イソシアネートを含むだけであり、ゆえに毒性学的に安全であり、標示する必要がないためである。残念ながら、脂肪族イソシアネートは、芳香族イソシアネートよりもかなり反応が遅いという欠点を有する。この理由から、これらは多くの実際の使用に適していない。

従って、本発明の指向する課題は、既知の系よりも速く反応するが、それにもかかわらず貯蔵中に安定であり、どのような品質低下をも示さず、むしろ他の特性、例えば毒性における改善を示す1-C反応性接着剤を提供することであった。

本発明により提供される解決は、請求の範囲に規定されるが、主としてポリマ

一鎖と強固に結合する第三アミンを触媒として使用することからなる。このようにして、例えば可塑剤のように移動するかまたは毒性的な欠点を生じる触媒の危険性を伴わずに、触媒濃度を数倍に増加することが可能である。

即ち、本発明の1-C反応性PUR接着剤は、ポリマー鎖中に導入するための、少なくとも一つの官能基を含有する少なくとも一つの第三アミンを含有することを特徴とする。第三アミン中の官能基の数は、2であるのが好ましいが、第三アミンあたり3つの官能基またはただ1つの官能基が存在していてもよい。

反応性第三アミンの数は、少なくとも1であり、好ましくは1である。しかし、例えば官能価が異なる2つの異なった第三アミンを効果的に使用してもよい。理論的に、反応性第三アミンの数に上限はないが、実際には5を越えるべきではない。第三アミンを第四アンモニウム化合物によって完全にまたは部分的に置換することができる。

反応性第三アミンは、次の官能基： $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-COOH$ 、 $-NCO$ 、 $-NH_2$ および $-NHR$ を含むものが有利である[ここで、Rは1～25個の炭素原子を含有するアルキル基である]。ヒドロキシル基を含有するアミンを使用するのが好ましい。具体的な化合物は、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジメチルジアミノエタン、N-メチルジエタノールアミン、N,N-ジメチル-2-(2-ジメチルアミノエトキシ)-エタノール、N,N,N-トリメチル-N-ヒドロキシエチルジアミノエタンビスアミノエチルエーテル、N,N-ビス-(3-ジメチルアミノプロピル)-N-イソプロパノールアミン、テトラメチルイミノビスプロピルアミンおよびN-(3-ジメチルアミノプロピル)-N,N-ジイソプロパノールアミンである。

有利には、反応性第三アミンは、プレポリマー100gあたり1～30gの量、好ましくは2～10gの量で使用すべきである。これらの範囲外では、欠点が生じる(即ち、反応性が明らかに低下するかまたは接着剤が脆くなるかのいずれかである)。

高い触媒濃度のゆえに、脂肪族イソシアネート基であっても室温で十分に速く反応するが、これにもかかわらず、貯蔵時に驚異的に安定である。

1～5種類、好ましくは1または2種類の多官能芳香族および脂肪族イソシアネートおよび／またはこれらから得られるNCO基を含有するオリゴマー生成物を用いて本発明の一成分反応性PUR接着剤を製造することができる。「多官能」なる用語は、1.0を越えるイソシアネート成分の官能価を意味する。イソシアネート成分は、イソシアネートの混合物であってもよい。

適当な多官能イソシアネートは、平均2個～多くて5個、好ましくは4個までのNCO基を含むのが好ましい。適当なイソシアネートの例は、フェニルイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、水素化MDI(H<sub>12</sub>MDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TMxDI)、4,4'-ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、ジおよびテトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジベンジルジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート(TDI)の異性体(所望によりその混合物)、1-メチル-2,4-ジイソシアナトシクロヘキサン、1,6-ジイソシアナト-2,2,4-トリメチルヘキサン、1,6-ジイソシアナト-2,4,4-トリメチルヘキサン、1-イソシアナトメチル-3-イソシアナト-1,5,5-トリメチルシクロヘキサン(IPDI)、塩素化および臭素化ジイソシアネート、リン含有ジイソシアネート、4,4-ジイソシアナトフェニルパーフルオロエタン、テトラメトキシブタン-1,4-ジイソシアネート、ブタン-1,4-ジイソシアネート、ヘキサン-1,6-ジイソシアネート(HDI)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、フタル酸-ビス-イソシアナトエチルエステル、反応性ハロゲン原子含有ポリイソシアネート、例えば、1-クロロメチルフェニル-2,4-ジイソシアネート、1-ブロモメチルフェニル-2,6-ジイソシアネート、3,3-ビス-クロロメチルエーテル-4,4'-ジフェニルジイソシアネートである。硫黄含有ポリイソシアネートが、例えば、2モルのヘキサ

メチレンジイソシアネートと1モルのチオジグリコールまたはジヒドロキシジヘキシルスルフィドとの反応によって得られる。他の重要なジイソシアネートは、

トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,4-ジイソシアナトブタン、1,12-ジイソシアナトドデカンおよびダイマー脂肪酸ジイソシアネートである。また、重要なイソシアネートは部分的にマスクしたポリイソシアネート（これから自己架橋ポリウレタンを得ることができる）であり、例えばダイマートルエンジイソシアネート、または、例えばフェノール、第三ブタノール、フタルイミド、カプロラクタムと完全にまたは部分的に反応させたポリイソシアネートである。

ある特定の態様において、イソシアネート成分は、ダイマー脂肪酸イソシアネートを部分的に含む。ダイマー脂肪酸は、不飽和C<sub>18</sub>モノカルボン酸、例えばオレイン酸、タール油脂肪酸またはリノレイン酸の加熱または触媒による二量化によって得られる主にC<sub>36</sub>ジカルボン酸の混合物である。ダイマー脂肪酸は、専門家には従来より既知であり、市販されている。ダイマー脂肪酸を反応させてダイマー脂肪酸イソシアネートを得ることができる。工業用ダイマー脂肪酸ジイソシアネートは、ダイマー脂肪酸1分子あたり、平均して少なくとも2個および3個未満のイソシアネート基を含む。

イソシアヌレートへ三量化されたジイソシアネート、例えばHDIおよびIPDIのイソシアヌレートは、低ジイソシアネート1-C反応性PUR接着剤の製造に特に適する。三量化反応は適当な三量化触媒の存在下に起こることが既知である[例えば、クンストシュトッフーハンドブッフ (Kunststoff-Handbuch), Vol. 7, ポリウレタン, p108]。脂肪族および脂環式ジイソシアネートのシクロトリマーの混合物、より具体的にはこれらの混合トリマーが特に有利である。

例えば、蒸留によって工業用MDI (粗MDI) から二官能イソシアネートを留去することによって得ることができる1分子(ポリマーMDI)あたりに3またはそれ以上のイソシアネート基を含むMDIの高級同族体も、同じ目的に適する。同じことが、MDIの三官能同族体であるいわゆるtri-MDIにあてはまる。

量的にポリイソシアネートの主成分は、MDIの高級同族体(ポリマーMDI)または脂肪族ポリイソシアネート、より具体的には三量化ジイソシアネート、と

りわけ三量化HDIであるのが好ましい。



上述のイソシアネートとポリオール、ポリアミンまたはアミノアルコールのオリゴマーNCO末端付加物、より具体的には脂肪族イソシアネートの付加物を使用するのが有利であることもある。

高分子量化合物の製造のためのPURの化学において自体既知である好ましくは1～5種類の、より好ましくは1～3種類の有機ポリヒドロキシル化合物を、ポリオールとして使用することができる。特に適当なポリオールは、60～10,000、好ましくは70～6,000の分子量を有し、1分子あたり2～10個のヒドロキシル基を含む自体既知のポリヒドロキシポリエーテルである。これらのようなポリヒドロキシポリエーテルは、適当な出発分子、例えば水、プロピレングリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ソルビトール、サトウキビ糖、アミノアルコール、例えばエタノールアミンまたはジエタノールアミン、または脂肪族アミン、例えばn-ヘキシルアミンまたは1,6-ジアミノヘキサン、またはこのような出発分子の混合物のアルコキシル化により既知の方法で得られる。適当なアルコキシル化剤は、特にプロピレンオキシドおよび所望によりエチレンオキシドである。

また、400～10,000の分子量を持つ通常のポリエステルポリオールを、それらが2～6個のヒドロキシル基を含むならば、発泡体製造のために使用することができる。適当なポリエステルポリオールは、過剰量の多価アルコール（出発分子として例示のために既に挙げた種類のもの）と多塩基酸（例えば、コハク酸、アジピン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸またはこれら酸の混合物など）との自体既知の反応生成物である。

また、ポリカーボネートポリオールを使用することもできる。

また、本発明に従い、a) 飽和および不飽和脂肪酸とポリヒドロキシ化合物およびこれらのエトキシル化またはプロポキシル化誘導体との部分エステル、b) 飽和および不飽和脂肪アルコール、c) 澱粉、糖およびセルロースおよびそれらの誘導体、d) アルコール、カルボン酸、アミンおよび水によるエポキシ化トリグリセリドまたは脂肪酸エステルの開環生成物および対応するアルコキシル化誘導体、ならびにe) ひまし油またはひまし油誘導体を使用することもできる。

また、アルコールの代わりに、多官能第一または第二アミンを鎖構成成分として使用することもできる。また、同じことがアミノカルボン酸および低分子量タンパク質化合物にあてはまる。具体例は、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレンおよびポリオキシブチレンジアミン[これらのモノマーを基としたホモポリマーおよびコポリマーの両方；5000までの分子量を有する；ジェファミン(Jeffamine)]、ならびにグリシン、アラニン、バリン、ロイシン、システイン、シスチン、アスパラギン酸、グルタミン酸、チロシン、トリプトファン、 $\epsilon$ -アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、4-アミノ酪酸、モノおよびジアミノナフトエ酸である。これら物質の含有率(%)は、ポリオールを基準に20モル%未満、好ましくは10モル%未満である。

ポリエーテルおよび／またはポリエステルポリオールを、ポリオールとして使用するのが好ましい。

官能価を制限するために、30%までのNCO基を一官能物質、より具体的にはモノアルコール、モノアミンおよびモノカルボン酸と反応させてよい。

多官能イソシアネートをポリヒドロキシ脂肪酸と反応させる場合、イソシアネート基(NCO)と活性水素含有基(ACH)の当量比は2:1~0.5:1であるべきであり、1.5:1~0.6:1が好ましい。活性水素を含む化合物との上述の反応に加えて、過剰のイソシアネート基を三量化することが所望である場合には、NCOと活性水素の比は5:1程度に高くてもよい。

本発明の接着剤のイソシアネート含量は、0.5~20 g NCO/100 g 接着剤であり、より具体的には、1~15 g NCO/100g接着剤である。

また本発明に係る触媒に加えて、通常触媒を使用してもよい。これら触媒には、特に次の第三アミンが含まれる：ジアザビスクロオクタン[ダブコ(Dabco)]、トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン[デスマラピッド(Desmorapid)DB、バイエル(BAYER AG)]、ビス-ジメチルアミノエチルエーテル[カタリスト(Catalyst)A I、UCC]、テトラメチルグアニジン、ビス-ジメチルアミノメチルフェノール、2,2'-ジモルホリノジエチルエーテル、2-(2-ジメチルアミノエトキシ)-エタノール、2-ジメチルアミノエチル-3-ジメチルアミノプロピルエー

テル、ビス-(2-ジメチルアミノエチル)-エーテル、N,N-ジメチルピペラジン、N-(2-ヒドロキシエトキシエチル)-2-アザノルボルナン、タキヤット(Tacat) DP-914[テキサコ・ケミカル(Texaco Chemical)]、ジェフキャット(Jeffcat<sup>TM</sup>)、N,N,N,N-テトラメチルブタン-1,3-ジアミン、N,N,N,N-テトラメチルプロパン-1,3-ジアミン、N,N,N,N-テトラメチルヘキシル-1,6-ジアミン。

また触媒は、オリゴマーまたはポリマー化した形態で、例えばN-メチル化ポリエチレンイミンとして存在することができる。

他の適当な触媒は、1-メチルイミダゾール、2-メチル-1-ビニルイミダゾール、1-アリルイミダゾール、1-フェニルイミダゾール、1,2,4,5-テトラメチルイミダゾール、1-(3-アミノプロピル)-イミダゾール、ピリミダゾール、4-ジメチルアミノピリジン、4-ピロリドノピリジン、4-モルホリノピリジン、4-メチルピリジンおよびN-ドデシル-2-メチルイミダゾールである。

第三アミンに加えて他の触媒を加えることができる。これらには、特に有機金属化合物、例えばカルボン酸のスズ(II)塩、強塩基、例えばアルカリ金属水酸化物、アルコラートおよびフェノラート、例えばジ-n-オクチルスズメルカプチド、ジブチルスズマレエート、ジアセテート、ジラウレート、ジクロリド、ビスドデシルメルカプチド、スズ(II)アセテート、エチルヘキソエートおよびジエチルヘキソエートまたは鉛フェニルエチルジチオカルバメートが含まれる。適当な三量化触媒は、エチルグリコール中に溶解した第四アンモニウム塩であるダブコ<sup>TM</sup> R-2など[エアー・プロダクツ(Air Products)]である。

さらに、本発明の反応性接着剤は、通常の添加剤、例えば繊維充填剤、着色剤、消泡剤、カップリング剤、可塑剤、抗ゲル剤およびCO<sub>2</sub>吸収もしくは吸着添加剤、例えばモレキュラーシーブおよびシリカゲルを含むことができる。しかし、CO<sub>2</sub>と化学的に反応する物質、例えばCaOを添加してもよい。

本発明の反応性接着剤は、その使用温度で中～ペースト様の粘度(約200～100,000mPas)、より具体的には中～濃厚の粘度(約200～20,000mPas)を有する。接着剤の粘度は、貯蔵中にほとんど変化しない(即ち、この接着剤は使用可能な

ままである)。具体的には、接着剤の粘度は、湿気の非存在下に40℃で4ヶ月間

貯蔵した後に、初期粘度を基準に、多くとも $-50 \sim +100\%$ 、より具体的にはわずかに $-30 \sim +50\%$ しか変化しない。接着剤の粘度はブルックフィールド粘度計により測定した。

本発明の反応性接着剤は、顕著な硬化が後に起きるような量でNCO基を含む。NCO含量は、DIN 53185およびDIN 16945またはASTM-D 1638に従って測定したときに、接着剤100 gあたりNCO 0.5~20 gの範囲にあるのが有利である。

本発明の反応性接着剤は、常法で製造することができる。その製造を、低モノマー最終製品が得られるように制御するのが好ましい。

本発明の反応性接着剤は、以下の利点を持つ。

1. 薄い層で使用したときに、非常に速く硬化する。例えば木材上では、脂肪族ポリイソシアネートを使用したときであっても、室温(20℃)で約3~15分以内に硬化する。

2. その急速な硬化にもかかわらず、反応性接着剤は、貯蔵中に十分安定である。即ち、その粘度は、湿気の非存在下に40℃で4ヶ月間の貯蔵の後、わずかに $-50 \sim +100\%$ 、好ましくはわずかに $-30 \sim +50\%$ しか変化しない。

3. 反応性接着剤の物理的特性は、反応性触媒の添加によって悪影響を受けない。同じことがその流動特性にあてはまる。

4. ガラス様透明の反応性PUR接着剤を製造することができる。

5. 接着剤が多くの基材に接着するため、広く利用し得る。

6. 接着剤が無毒であり、それゆえ家庭用接着剤として特に適する。

上述の利点により、本発明の1-C反応性PUR接着剤は、接着剤、被覆組成物またはシーラントとして、より具体的には、多目的接着剤(家庭用接着剤)、組立接着剤、構造接着剤、紙および包装接着剤、フィルム積層接着剤またはホットメルト接着剤として使用することができる。

本発明を以下の実施例により説明する。

## I. 出発物質

### 1. ポリイソシアネート

a) トリス-(6-イソシアナトヘキシル)-イソシアヌレート、

b) デスモジュール(Desmodur)DA：親水性脂肪族ポリイソシアネート。

## 2. ポリオール

a) PEG 400：ポリエチレングリコール、OH価281.0、

b) PPG 400：ポリプロピレングリコール、OH価263.0、

c) ポリ THF 650：ポリテトラヒドロフラン、OH価168、

d) デスモーヘン (Desmophen) C 200：ポリカーボネートポリオール。

## 3. 触媒

a) DBTL：ジブチルスズラレート、

b) BHPA：N,N-ビス-(2-ヒドロキシプロピル)-N,N-ジメチル-1,3-プロパンジアミン。

## II. 1-C反応性PU接着剤の製造

上述の出発物質を表中に示した量(g/100gプレポリマー)で用いて、以下のよう  
に接着剤を製造した。全成分を、NCO含量の変化がなくなるまで、湿気非存  
在下に70～90℃で2～3時間攪拌した。

NCO含量をDIN 53185およびDIN 16945またはASTM-D 1638に従って測定した  
。

## III. 接着剤の試験

23℃で状態調整した後、試料を以下のように試験した：

引張剪断強度(TSS)：相対湿度50%、23℃で保存したブナ材試験試料を一ヶ  
所重なるように接着し、引張剪断試験機(50mm/分)を用いて3日後の引張剪断強  
度を測定した。

硬化時間：引張剪断試験と同様の方法で試験試料を調製し、種々の時間後にT  
SSを測定した。TSSが約1MPaと測定されたとき、この点に達するまでに  
経過した時間が硬化時間に相当する。

貯蔵安定性：40℃の密閉容器中で接着剤試料を貯蔵し、ブルックフィールド粘  
度計を用いて、一定の時間間隔の後に、23℃で粘度を測定した。

これらの結果を以下の表に示すが、許容しうる硬化時間と貯蔵寿命を有する脂

肪族ポリイソシアネートに基づく1-C反応性PUR接着剤が、本発明に係る触

媒を用いて得られることが示されている。既知の触媒を用いたときには、硬化時間または貯蔵寿命の一方は許容されるが、両方は許容されない。

表

組成	実施例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1. ポリイソシアネート										
a) THC	75.0	80.5	79.5	83.8	87.2	83.1	78.5	62.7	79.8	-
b) デスモジュール DA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	85.4
2. ポリオール										
a) PEG 400	11.4	19.5	18.5	11.2	2.8	-	-	-	12.2	-
b) PPG 400	5.6	-	-	-	-	11.9	-	-	-	10.3
c) フォリ THF 650	-	-	-	-	-	-	16.5	-	-	-
d) アスフェン C200	-	-	-	-	-	-	-	32.3	-	-
3. 触媒										
a) DBTL	-	0.03	2.0	-	-	-	-	-	-	-
b) BHPA	-	-	-	5.0	10.0	5.0	5.0	5.0	3.0	4.3
4. 添加剤										
a) シリル(Aerosil)200	8.0	-	-	-	-	-	-	-	5.0	-
b) カボツラック	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
特性										
1. 硬化時間[分] (木材/木材)	1700	780	20	10	5	12	-	-	10	-
2. 引張剪断強度[N/mm <sup>2</sup> ] 木材/木材	7.3	5.7	-	5.2	4.9	4.8	-	-	8.1	-
木材/PVC	5.2	-	-	-	-	-	-	-	4.9	-
木材/Alu	3.5	-	-	-	-	-	-	-	3.9	-
PMMA/PMMA	4.2	-	-	-	-	-	-	-	4.1	-
3. 貯蔵安定性	良好*	良好*	不良**	良好*	良好*	良好*	良好*	良好*	良好*	良好*

\* =40°Cで4ヶ月の後、30%未満まで粘度が増加した。

\*\* =重合化

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 96/04982		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08G18/18 C09J175/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08G C09J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 057 535 A (LIPATOVA TATYANA ESPEROVNA ET AL) 8 November 1977 see claims 1-4 see column 1, line 33 - column 2, line 7 see column 10, line 4 - line 15 ---	1-10
X	DE 42 29 396 A (GLUNZ AG) 10 March 1994 see claims 1,3,4,10 see column 3, line 35 - column 4, line 9 ---	1,2
A	US 4 722 969 A (HUYNH-TRAN TRUC-CHI ET AL) 2 February 1988 see claims 1,5 see column 4, line 66 - column 5, line 20 --- -/-	1
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 February 1997		Date of mailing of the international search report 12.03.97
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patathan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 631 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016		Authorized officer Van Puymbroeck, M



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 96/84982

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 360 642 A (CHANDALIA KIRAN B ET AL) 1 November 1994 see claims 1,2 see column 5, line 21 - line 68 -----	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/04982

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4057535 A	08-11-77	DE 2617404 A	03-11-77
		FR 2350837 A	09-12-77
		GB 1489163 A	19-10-77
-----			
DE 4229396 A	10-03-94	BR 9305632 A	02-01-96
		CA 2122368 A	17-03-94
		WO 9405475 A	17-03-94
		EP 0618854 A	12-10-94
-----			
US 4722969 A	02-02-88	CA 1315037 A	23-03-93
		EP 0261515 A	30-03-88
		JP 63077920 A	08-04-88
-----			
US 5360642 A	01-11-94	AU 6907594 A	20-12-94
		WO 9427743 A	08-12-94
		US 5391614 A	21-02-95
-----			